

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/017985

International filing date: 26 November 2004 (26.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-431603
Filing date: 25 December 2003 (25.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 10 February 2005 (10.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

26.11.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 2 5 日
Date of Application:

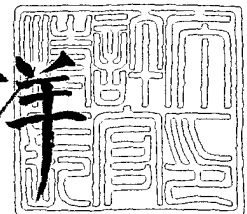
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 3 1 6 0 3
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 4 3 1 6 0 3]

出 願 人 京セラ株式会社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 1 月 2 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 0000335291
【提出日】 平成15年12月25日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01L 31/04
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県八日市市蛇溝町長谷野 1 1 6 6 番地の 6 京セラ株式会社
 滋賀八日市工場内
 【氏名】 藤井 修一
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県八日市市蛇溝町長谷野 1 1 6 6 番地の 6 京セラ株式会社
 滋賀八日市工場内
 【氏名】 兼子 俊彦
【発明者】
 【住所又は居所】 三重県伊勢市下野町 6 0 0 番の 1 0 京セラ株式会社三重伊勢工
 場内
 【氏名】 柘植 隆
【特許出願人】
 【識別番号】 000006633
 【住所又は居所】 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町 6 番地
 【氏名又は名称】 京セラ株式会社
 【代表者】 西口 泰夫
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 005337
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

配列された複数枚の太陽電池素子と、
前記太陽電池素子の受光面側および／または非受光面側に設けられた、出力を外部へ取り出すための出力取出電極と、
一の太陽電池素子の出力取出電極と隣接する他の太陽電池素子の出力取出電極とを半田によって電氣的に接続する、銅箔を基材としたインナーリードと、を備えた太陽電池モジュールであって、
前記インナーリードは、Snを含有するとともに次式を満たす半田によって表面を被覆されて成る太陽電池モジュール。

$$\sum (V_i W_i) < 2.8$$

(ただし、 V_i ; 前記半田を構成する元素の凝固時の収縮率 (%)、 W_i ; 前記半田を構成する元素の重量分率 (半田全体を 1 とする))

【請求項 2】

前記半田はBiを含有して成る請求項 1 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 3】

前記半田はBiを 3 ～ 85 重量%含有して成る請求項 1 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 4】

前記出力取出電極は主成分がAgであり、前記半田はAgを 0.5 ～ 6.5 重量%含有して成る請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の太陽電池モジュール。

【書類名】明細書

【発明の名称】太陽電池モジュール

【技術分野】

【0001】

本発明は太陽電池モジュールに関し、特に半導体基板に電極を有する太陽電池素子を、複数枚インナーリードで接続した太陽電池モジュールに関する。

【背景技術】

【0002】

太陽電池素子の一般的な構造を図1および図2に示す。図1(a)は、太陽電池素子Xの断面の構造を示す図である。また、図2は、電極形状の一例を示す図であり、(a)は受光面側(表面)、(b)は非受光面側(裏面)である。

【0003】

このような太陽電池素子Xは次のようにして作製される。

【0004】

まず、厚み0.3~0.4mm程度、大きさ100~150mm角程度の単結晶シリコンや多結晶シリコン等からなるp型半導体の半導体基板1を準備する。そして、半導体基板1にn型拡散層2を形成する。このようなn型拡散層2は、半導体基板1を拡散炉中に配置して、オキシ塩化リン(POCl₃)中で加熱することによって、半導体基板1の表面部全体にn型不純物であるリン原子を拡散させて、厚み0.2~0.5μm程度のn型拡散層2として形成することができる。その後、側面部と底面部の拡散層の部分除去する。

【0005】

太陽電池素子Xの受光面側には、例えば、窒化シリコン膜からなる反射防止膜3が形成される。このような反射防止膜3は、例えばプラズマCVD法等で形成され、パッシベーション膜としての機能をも有する。

【0006】

そして、半導体基板1の表面に銀ペーストを、裏面にはアルミニウムペーストおよび銀ペーストを塗布して焼成することにより、表面電極5および裏面電極6を同時に形成する。

【0007】

図2(a)に示されるように裏面電極6は裏面から出力を取り出すための裏面出力取出電極6aと裏面集電用電極6bからなる。また、図2(b)に示されるように表面電極5は表面から出力を取り出すための表面出力取出電極5aと、これに直交するように設けられた表面集電用電極5bとから構成される。

【0008】

裏面集電用電極6bは、アルミニウムペーストをスクリーン印刷法で印刷して焼き付けることによって形成され、このときに半導体基板1中にアルミニウムが拡散して、裏面で発生したキャリアが再結合することを防ぐ裏面電界層4が形成される。また、表面出力取出電極5a、表面集電用電極5b、裏面出力取出電極6aは銀ペーストをスクリーン印刷法で印刷して焼成する方法によって形成される。なお、表面電極5は、反射防止膜3の電極に相当する部分をエッチング除去して形成される場合と、もしくは反射防止膜3の上から、ファイアスルーという手法によって直接形成される場合とがある。

【0009】

また、これら太陽電池素子Xの電極部には出力を外部に取り出すための配線をしやすくしたり、電極の耐久性を維持したりするために半田が被覆される場合もあり、この半田の被覆には、ディップ法、噴流式等が採用されている。

【0010】

太陽電池素子一枚では発生する電気出力が小さいため、複数の太陽電池素子を直並列に接続して、実用的な電気出力が取り出せるようにする必要がある。太陽電池モジュールの一例として、図1(b)に、図1(a)の太陽電池素子Xを組み合わせ構成した太陽電

池モジュールYを示す。

【0011】

図1(b)に示すように、複数の太陽電池素子Xは、インナーリード7によって電氣的に接続され、透光性パネル8と裏面保護材10の間にエチレンビニルアセテート共重合体(EVA)などを主成分とする充填材9で気密に封入されて、太陽電池モジュールYを構成している。太陽電池モジュールYの出力は、出力配線11を経て端子ボックス12に接続されている。図1(c)に、図1(b)の太陽電池モジュールYの内部構造の部分拡大図を示す。

【0012】

図1(c)に示すように、太陽電池素子X1の表面出力取出電極5aと、隣接する太陽電池素子X2の裏面出力取出電極6aとをインナーリード7によって接続して、複数の太陽電池素子X同士が電氣的に接続されている。一般的にインナーリードは厚さ0.1~0.3mm程度の銅箔等の全面を半田被覆したものをを用いており、このインナーリード7と太陽電池素子Xの出力取出電極(5a、6a)とをインナーリードに被覆されている半田を加熱し、部分的もしくは全長にわたり圧着させることにより太陽電池素子Xとインナーリード7とを半田によって接続する。

【特許文献1】特開2003-69055号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

上述のように、インナーリード7と太陽電池素子Xの出力取出電極(5a、6a)とを接続するときには、あらかじめ出力取出電極(4a、5a)の表面に半田の被覆を設けておき、インナーリード7を被覆する半田と合わせて互いに加熱溶着する場合、インナーリード7のみに半田の被覆を設けておき、フラックスを用いるなどして電極部に直接、インナーリード7の半田を加熱溶着させる場合などがあるが、これらの従来の太陽電池素子X、または太陽電池モジュールYにおいて、出力取出電極(4a、5a)に沿って割れが発生するという問題があった。

【0014】

この問題に鑑み、発明者が鋭意検討を行ったところ、次のような事実が判明した。

【0015】

図3に、電極の断面にかかるストレスをシミュレーションした図を示す。なお、断面図は構成をわかりやすくするため、要部の寸法を誇張して描いてあり、実際の寸法比率とは異なる。

【0016】

図3に表示されているように、表面出力取出電極5aの端部と半導体基板1表面との境界線付近に最も大きな引張応力が生じ、ストレスが集中しやすい状態となっていることがわかる。

【0017】

このストレスが原因となって、出力取出電極(5a、6a)下部の半導体基板1にマイクロクラック等の欠陥が発生し、後工程において、このマイクロクラックを起点に大きなひびや割れに発展するという問題や、出力が充分に取り出せない、出力が低下するといった問題を引き起こすことが判明した。また、特に、太陽電池モジュールは通常、野外に設置されるため日々の温度サイクルによる収縮、膨張が繰り返される。このときのストレスが加重されて、出力取出電極(5a、6a)端部と半導体基板1の表面との境界線付近にもかかるため、太陽電池素子Xに割れが発生し長期信頼性が低下するという問題が発生する。

【0018】

一方、環境問題が重要視される中、Sn-Pbの共晶半田に含まれる鉛の人体への影響が問題となってきており、鉛を含まないいわゆる鉛フリー半田と呼ばれる半田材料が盛んに検討されている。しかし、Sn-Ag-Cu、Sn-Zn、Sn-Cu、Sn-Ag-

Ni系等の鉛フリー半田を用いた場合では、出力取出電極（5a、6a）の端部にかかるストレスが顕著に表れやすくなっている。

【0019】

また、あらかじめ出力取出電極（4a、5a）の表面に半田の被覆を設けておき、インナーリード7を被覆する半田と合わせて互いに加熱溶着する場合においては、電極表面に被覆された半田があるため、溶着に用いられる半田の厚みが厚くなり、そのため、出力取出電極（5a、6a）の端部にかかるストレスが顕著に表れやすくなっている。そのためストレスの程度が激しい場合には、出力取出電極下部の半導体基板1にマイクロクラック等の損傷を与えることがある。

【0020】

さらに、近年コスト削減の観点から、半導体基板1の厚みを薄くして半導体材料の使用量を削減するという試みもなされている。半導体基板1の厚みが薄くなれば、その分衝撃やストレスに対して弱くなり、このような半田によるストレスがかかると割れやクラックの発生頻度が高くなるという問題もある。

【0021】

このような問題を解決するために、Sn-Ag-Cu系半田では被覆される銅箔にFe-Niなどのインバー材を使用しストレスを緩和することも行われるが、導体抵抗が高く出力の損失を招くという問題があった。

【0022】

また、特許文献1には、太陽電池素子の裏面、表面および側面に補強材をつけることで太陽電池素子およびモジュールの製造工程における素子の割れを削減できるという方法が開示されている。しかし、この方法によれば、半導体基板の薄型化に伴う半導体基板のエッジ部における割れを抑制することはできるものの、出力取出電極端部と半導体基板表面との境界線付近にかかるストレスは低減することができないため、マイクロクラック等の欠陥の発生を抑制することはできない。

【0023】

本発明はこのような従来の問題点に鑑みてなされたものであり、出力の損失を招くことなく、太陽電池素子の出力取出電極の端部と半導体基板の境界付近にかかるストレスを低減し、このストレスに起因するマイクロクラック等の欠陥の発生を抑制した太陽電池モジュールを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0024】

上記課題に鑑み実験を行ったところ、上述のストレスは、太陽電池素子とインナーリードとを接続する半田が凝固して収縮するストレスと、銅箔を基材としたインナーリードが半田の作業温度から室温まで冷却されたときに収縮するストレスと、の2つが内部応力として蓄積し、最も強度の弱い太陽電池素子の出力取出電極の端部と半導体基板の境界付近において、その蓄積された歪みがマイクロクラックとして顕在化していることを知見した。この知見に基づいて発明者らは、以下のような本発明による手段を用いることによって、上記課題を解決できることを見出したのである。

【0025】

本発明に請求項1にかかる太陽電池モジュールは、配列された複数枚の太陽電池素子と、前記太陽電池素子の受光面側および／または非受光面側に設けられた、出力を外部へ取り出すための出力取出電極と、一の太陽電池素子の出力取出電極と隣接する他の太陽電池素子の出力取出電極とを半田によって電気的に接続する、銅箔を基材としたインナーリードと、を備えた太陽電池モジュールであって、前記インナーリードは、Snを含有するとともに次式を満たす半田によって表面を被覆されて成る。

【0026】

$$\sum (V_i W_i) < 2.8$$

V_i ; 前記半田を構成する元素の凝固時の収縮率 (%)

W_i ; 前記半田を構成する元素の重量分率 (全体を1とする)

すなわち、上式は、半田を構成する元素の各々が凝固時に収縮するときの収縮率(%)に対して、各々の元素の重量分率をかけ合わせたものの合計であり、これらの元素の組合せによって構成される半田が凝固するときの収縮率と関係した値となる。

【0027】

なお、本発明において、半田を構成する元素の凝固時の収縮率とは、融液状態から固体の状態に相転移したときに、その体積が変化する割合 $(V_1 - V_2) / V$ (V_1 : 融液時の体積、 V_2 : 固体時の体積) を表したものであり、この収縮率が正の値の場合は、体積が減少することを表し、この収縮率が負の値の場合は、体積が増加することを表す。本発明においては、収縮率として負の値、すなわち体積が増加する場合も取りうる。

【0028】

例えば、半田が $\text{Sn}-5\text{Ag}-0.5\text{Cu}$ の場合には、半田を構成する元素は3つであり、それぞれの凝固時の収縮率は、 $\text{Sn}: 2.8\%$ 、 $\text{Ag}: 3.8\%$ 、 $\text{Cu}: 4.2\%$ であり、全体を1としたときのそれぞれの重量分率は、 $\text{Sn}: 0.945 (= 5 - 0.005)$ 、 $\text{Ag}: 0.05$ 、 $\text{Cu}: 0.005$ であるから、 $\sum (V_i W_i) = 2.8 \times 0.945 + 3.8 \times 0.05 + 4.2 \times 0.005 = 2.86 > 2.7$ となり、本発明の範囲外であることがわかる。なお、各元素の凝固時の収縮率について、一般に知られている値を表1に記載する。本明細書は、この表の値に基づいて計算を行うことを前提としている。

【表1】

元素	凝固時の収縮率(%)
Ag	3.80
Al	6.00
Au	5.10
Bi	-3.35
Cu	4.15
Fe	3.00
Hg	3.70
Li	1.65
Mg	4.10
Na	2.50
Ni	4.47
Pb	3.50
Si	-9.60
Sn	2.80
Ti	3.65
Zn	4.20

「結晶成長と凝固」 中江秀雄著
アグネ承風社刊 表2.3より抜粋

【0029】

このように、銅箔を基材としたインナーリードは、上式の範囲を満たす半田によって被覆されているので、インナーリードの冷却時の収縮が、半田の凝固時の収縮によって加重される度合いが少なくなり、従来の半田を用いたときと比べてストレスを緩和することが可能となる。

【0030】

そして、本発明の請求項2にかかる太陽電池モジュールは、請求項1に記載の太陽電池モジュールにおいて、前記半田は、Biを含有し、さらに、本発明の請求項3にかかる太陽電池モジュールは、前記半田は、Biを3～85重量%含有するように構成した。Biは水などと同様に凝固時に体積が増加する、すなわち凝固時の収縮率が負の値を示す（-3.35%）物質であるため、Biを含有する半田は、凝固時の収縮率に関係した上式Σ(ViWi)の値が小さくなり、最適量（3～85重量%）を含有する場合、最も良好にストレスを緩和することができる。

【0031】

本発明の請求項 4 にかかる太陽電池モジュールは、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の太陽電池モジュールにおいて、前記出力取出電極は、主成分が Ag であり、前記半田は、Ag を 0.5～6.5 重量%含有するように構成した。このような構成としたことにより、太陽電池素子の出力取出電極として半田に対する濡れ性が高く、そして低抵抗の Ag を用いても半田による銀喰われの現象を抑えることができ、半田の接続の信頼性が高い高効率の太陽電池モジュールとなる。

【発明の効果】

【0032】

以上説明したように、本発明によれば、銅箔を基材としたインナーリードは、その片面が凝固時の収縮率に関係した式がある条件を満たす、すなわち $\Sigma (V_i W_i) < 2.8$ となるような半田によって被覆されているので、インナーリードの冷却時の収縮が、半田の凝固時の収縮によって加重される度合いが少なくなり、ストレスを緩和することが可能となる。その結果、出力取出電極端部と半導体基板表面との境界線付近の引張応力が緩和され、日々の温度サイクルストレスによる太陽電池モジュールの電極付近における割れを抑制することができる。

【0033】

そして、本発明によれば、半田に Bi を含有するようにしたので、半田は凝固時の収縮率に関係した上式 $\Sigma (V_i W_i)$ の値が小さくなり、最適量 (3～85 重量%) を含有する場合、最も良好にストレスを緩和することができるから、太陽電池モジュールの電極付近における割れを抑制することができる。また、作業温度の管理を緩めることができる。

【0034】

また、本発明によれば、太陽電池素子の出力取出電極として半田に対する濡れ性が高く、そして低抵抗の Ag を用いても半田による銀喰われの現象を抑えることができ、半田の接続の信頼性が高い高効率の太陽電池モジュールとなる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0035】

以下、本発明の太陽電池モジュールを添付図面に基づき詳細に説明する。図 1 (a) は、本発明の太陽電池モジュールにかかる太陽電池素子 X の断面の構造を示す図である。また、図 2 は、電極形状の一例を示す図であり、(a) は受光面側 (表面)、(b) は非受光面側 (裏面) である。

【0036】

図 1 (a) において、1 はシリコン基板である p 型の半導体基板、2 は n 型拡散層、3 は反射防止膜、4 は裏面電界層、5 a は表面出力取出電極、6 a は裏面出力取出電極、6 b は裏面集電用電極を示す。

【0037】

ここで、太陽電池素子 X の製造工程を説明する。まず、単結晶シリコンや多結晶シリコン等からなる p 型の半導体基板 1 を準備する。この半導体基板 1 は、ボロン (B) などの一導電型半導体不純物を $1 \times 10^{16} \sim 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 程度含有し、比抵抗 $1.0 \sim 2.0 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の基板である。単結晶シリコン基板の場合は引き上げ法などによって形成され、多結晶シリコン基板の場合は鋳造法などによって形成される。多結晶シリコン基板は、大量生産が可能であり、製造コスト面で単結晶シリコン基板よりも有利である。引き上げ法や鋳造法によって形成されたインゴットを $300 \mu\text{m}$ 程度の厚みにスライスして、 $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ または $15 \text{ cm} \times 15 \text{ cm}$ 程度の大きさに切断して半導体基板 1 とする。

【0038】

その後、基板の切断面を清浄化するために表面をフッ酸やフッ硝酸などのごく微量エッチングする。

【0039】

次に、半導体基板 1 を拡散炉中に配置して、オキシ塩化リン (POCl_3) などの不純物元素を含むガス中で熱処理することによって、半導体基板 1 の表面部分にリン原子を拡

散させてシート抵抗が $30 \sim 300 \Omega/\square$ 程度のn型拡散層2を形成する。

【0040】

そして、半導体基板1の表面側のみにn型拡散層2を残して他の部分を除去した後、純水で洗浄する。この半導体基板1の表面側以外のn型拡散層2の除去は、半導体基板1の表面側にレジスト膜を塗布し、フッ酸と硝酸の混合液を用いてエッチング除去した後、レジスト膜を除去することにより行う。

【0041】

さらに、半導体基板1の表面側に反射防止膜3を形成する。この反射防止膜3は例えば窒化シリコン膜などから成り、例えばシラン(SiH_4)とアンモニア(NH_3)との混合ガスをグロー放電分解でプラズマ化させて堆積させるプラズマCVD法などで形成される。この反射防止膜3は、半導体基板1との屈折率差などを考慮して、屈折率が1.8~2.3程度になるように形成され、厚み $500 \sim 1000 \text{ \AA}$ 程度の厚みに形成される。この窒化シリコン膜は、形成の際に、パッシベーション効果があり、反射防止の機能と併せて、太陽電池の電気特性を向上させる効果がある。

【0042】

そして、半導体基板1の表面に銀ペーストを、裏面にはアルミニウムペーストおよび銀ペーストを塗布して焼成することにより、表面電極5および裏面電極6を同時に形成する。

【0043】

図2(a)に示されるように裏面電極6は裏面から出力を取り出すための裏面出力取出電極6aと裏面集電用電極6bからなる。また、図2(b)に示されるように表面電極5は表面から出力を取り出すための表面出力取出電極5aと、これに直交するように設けられた表面集電用電極5bとから構成される。

【0044】

裏面集電用電極6bはアルミニウム粉末と有機ビヒクルとガラスフリットをアルミニウム100重量部に対してそれぞれ10~30重量部、0.1~5重量部を添加してペースト状にしたアルミニウムペーストを、例えばスクリーン印刷法で印刷し、乾燥後に同時に $600 \sim 800^\circ\text{C}$ で1~30分程度焼成することにより焼き付けられる。このときに半導体基板1中にアルミニウムが拡散して、裏面で発生したキャリアが再結合することを防ぐ裏面電界層4が形成される。

【0045】

また、裏面出力取出電極6a、表面出力取出電極5a、表面集電用電極5bは、銀粉末と有機ビヒクルとガラスフリットを銀100重量部に対してそれぞれ10~30重量部、0.1~5重量部を添加してペースト状にした銀ペーストを、例えばスクリーン印刷法で印刷、乾燥後に同時に $600 \sim 800^\circ\text{C}$ で1~30分程度焼成することにより焼き付けられる。なお、表面電極5は、反射防止膜3の電極に相当する部分をエッチング除去して形成してもよいし、もしくは反射防止膜3の上から、ファイアスルーという手法によって直接形成してもよい。

【0046】

裏面出力取出電極6aを形成した後、裏面集電用電極6bを裏面出力取出電極6aの一部を覆わないように形成する。なお、この裏面出力取出電極6aと裏面集電用電極6bを形成する順番はこの逆でもよい。また、裏面電極6においては上記構造をとらず、表面電極5と同様の銀を主成分とする格子状に出力取出電極と集電用電極で構成された構造としてもよい。

【0047】

太陽電池素子一枚では発生する電気出力が小さいため、複数の太陽電池素子を直並列に接続して、実用的な電気出力が取り出せるようにする必要がある。太陽電池モジュールの一例として、図1(b)に、図1(a)の太陽電池素子Xを組み合わせる構成した太陽電池モジュールYを示す。

【0048】

図1(b)に示すように、複数の太陽電池素子Xは、インナーリード7によって電氣的に接続され、透光性パネル8と裏面保護材10の間にエチレンビニルアセテート共重合体(EVA)などを主成分とする充填材9で気密に封入されて、太陽電池モジュールYを構成している。太陽電池モジュールYの出力は、出力配線11を経て端子ボックス12に接続されている。図1(c)に、図1(b)の太陽電池モジュールYの内部構造の部分拡大図を示す。

【0049】

図1(c)に示すように、太陽電池素子X1の表面出力取出電極5aと、隣接する太陽電池素子X2の裏面出力取出電極6aとをインナーリード7によって接続して、複数の太陽電池素子X同士が電氣的に接続されている。インナーリード7を裏面出力取出電極6aと表面出力取出電極5aの全長もしくは複数箇所をホットエアーなどの熱溶着により接続して、太陽電池素子X同士を接続配線されている。

【0050】

インナーリード7として、厚さ100～300 μ m程度の銅箔を基材とし、その表面全体に20～70 μ m程度の半田13を被覆し、所定の長さに切断したものを用いる。そして、本発明においては、このインナーリード7に被覆する半田13としては、Sn系で、 $\sum(V_i W_i) < 2.8$ を満たす。(ここで、 V_i ；前記半田を構成する元素の凝固時の収縮率(%)、 W_i ；前記半田を構成する元素の重量分率(全体を1であるとする))

すなわち、上式は、半田を構成する元素の各々が凝固時に収縮するときの収縮率(%)に対して、各々の元素の重量分率をかけ合わせたものの合計であり、これらの元素の組合せによって構成される半田が凝固するときの収縮率と関係した値となる。なお、表1には一般的に知られた元素の凝固時の収縮率について記載した。

【0051】

例えば、通常用いられているSn-Pb系半田は、SnとPbをそれぞれ約6:4の重量比で混合した合金であり、共晶点である約183℃以上の温度では融液となる。また、表1より、Snの凝固時の収縮率2.8%、Pbの凝固時の収縮率3.5%なので、上式 $\sum(V_i W_i) = 2.8 \times 0.6 + 3.5 \times 0.4 = 3.08$ となる(本発明の範囲外の値)。

【0052】

インナーリード7は銅箔(線膨張率 $1.62 \times 10^{-5} / K$)を基材としており、作業温度である200℃付近で出力取出電極とホットエアーなどの熱溶着により接続され、室温(約20℃)まで冷却したときに約0.3%程度収縮する。したがって、この収縮が、従来用いられていたSn-Pb系半田の凝固時の収縮と加重されるため、これらが内部応力として蓄積し、最も強度の弱い太陽電池素子の出力取出電極の端部と半導体基板の境界付近において、マイクロクラックが生ずる原因となっていた。

【0053】

これに対して、本発明にかかるインナーリード7は、凝固するときの収縮率と関係した上式 $\sum(V_i W_i) < 2.8$ の関係を満たす半田13によって、その片面が被覆されているので、インナーリード7の冷却時の収縮が、半田13の凝固時の収縮によって加重される度合いが少なくなるので、出力取出電極端部と半導体基板表面との境界線付近の引張応力が緩和され、日々の温度サイクルストレスによる太陽電池モジュールの電極付近における割れを抑制することができる。

【0054】

なお、本発明がこのような効果を奏する原因について、詳細は解析中であるが、発明者らは以下のように推測している。

【0055】

まず、凝固時の収縮率に対して、インナーリード7の銅箔基材の収縮率(約0.3%)は1/10程度と非常に小さいが、凝固時の収縮率は、融液から固体に相転移したときの体積の変化であるため、本来であれば、半田13が融液(例えば、作業温度である200℃)から共晶点(183℃)に至るまでの間に、粘性として歪みエネルギーは蓄積されず

に消費されてしまうはずである。しかしながら、共晶点に近づくに連れて次第に粘度が上昇したり、融液が完全な共晶組成から幾分ずれていたりすることによって融液と析出結晶が共存したりするため、融液から固体に相転移するまでの間に、凝固時の収縮による歪みエネルギーが完全には吸収されず弾性的に蓄積して、インナーリード7の冷却時の収縮による歪みに対して、半田13の凝固時の収縮による歪みが加重されるという結果を生じているものと思われる。また、インナーリード7の基材である銅と半田13の成分(Sn)とが反応して界面に形成される硬くてもろい金属間化合物、例えば η 相(Cu_6Sn_5)や ϵ 相(Cu_3Sn)の存在のため、このような応力の緩和が妨げられている可能性もある。

【0056】

なお、半田13自体も熱膨張率($3 \sim 5 \times 10^{-5} / \text{K}$)を有しているため、銅箔と同時に収縮するが、銅箔に対して、半田13は非常に柔らかく展性にも富むこと、銅箔に比べて薄いこと($1/4$ 以下)などの理由から、インナーリード7の収縮は、ほぼ銅箔の収縮によって定まると推測される。

【0057】

また、上式 $\Sigma(V_i W_i)$ は、半田13を構成する元素の各々が凝固時に収縮するときの収縮率(%)に対して、各々の元素の重量分率をかけたものを合計した値であり、半田を構成する元素間に線形の関係が成り立っていると仮定して求めた仮想値である。実際の半田は、例えば置換型固溶体の共晶合金となっていたり、組成の微小なずれによって、一部の金属元素が偏析していたりするため、厳密には線形の関係は成り立たないが、発明者らは実験の結果、本発明の範囲内において、この仮想値が、これらの元素の組合せによって構成される半田が凝固するときの収縮率と非常に深い関係にあることを見出し、実際に測定を行わなくても、この値を比較することによって、本発明の用途に対して半田の適否を判断することができることを見出したのである。

【0058】

上述のような条件を満たす半田としては、Sn-Ag系、Sn-Ag-Cu系、Sn-Bi系、Sn-Bi-Ag系、Sn-Cu-Bi系、Sn-Cu系、Sn-Zn-Bi系、Sn-Sb系などの組成系の半田において、表1を参照しながら、適切な融点が見られる半田の組成の組合せの中から選択すればよい。選択した例については、後述する実施例において示す。

【0059】

また、上述の組成系の半田の中でも、特にBiを含有する組成系として構成することが望ましい。その理由としては、Biは水などと同様に凝固したときに体積が増加する(-3.35%)物質であるため、上述の半田に対してBiを含有させることによって、容易に凝固時の収縮率を小さくさせて、凝固するときの収縮率と関係した上式 $\Sigma(V_i W_i) < 2.8$ の関係を満たすようにすることが可能となるからである。なお、Snと半田合金を形成する物質においては、Bi以外には凝固時に体積が増加する材料は知られておらず、Biを含まない構成ではかなり微妙な組成構成が必要となる。また、Biを含有させることによって、Pbを含まない半田とすることも容易となり、自然環境を考慮した太陽電池モジュールを提供することができる。

【0060】

そして、Biの含有量は、 $3 \sim 85$ 重量%となるように構成することが望ましい。上記範囲であれば、最も良好にストレスを緩和することができる。その他、SnとBiの間で共晶組成を作るため、作業温度を下げて行うことができるというメリットもある。そのため、例えば、出力取出電極(5a、6a)を、Agを含むように構成した場合に、作業中に銀が半田中に取り込まれる、いわゆる銀喰われの現象を防止することができる。

【0061】

なお、出力取出電極(5a、6a)としてAgが主成分とした場合、半田に対して、Agを $0.5 \sim 6.5$ 重量%含有するように構成することが望ましい。その理由として、太陽電池素子の出力取出電極として半田に対する濡れ性が高く、そして低抵抗のAgを用い

でも半田による銀喰われの現象を抑えることができ、半田の接続の信頼性が高い高効率の太陽電池モジュールとなる。なお、Agの含有量が0.5重量%より低いときには、濡れ性を向上する効果が十分に得られず、また、Agの含有量が6.5重量%を越えると、半田13と出力取出電極(5a、6a)との界面に脆性なAg₃Snの析出量が増して衝撃に対して弱くなるという問題があることから、この範囲とすることが望ましい。

【0062】

このように本発明によれば、出力取出電極(5a、6a)の端部とシリコン基板1表面との境界線付近にかかる引張応力を低減することができ、ストレスの集中を抑制できるため、出力取出電極(5a、6a)下部のシリコン基板1にマイクロクラック等の欠陥の発生を抑制することができ、後工程におけるひびや割れを抑制することができるようになる。また、屋外に設置した場合の日々の温度サイクルによるストレスが電極付近に集中することがないため、長期間使用しても出力取出電極(5a、6a)の長手方向近傍での割れが発生することはない。

【0063】

さらに、インナーリード7に被覆されている半田13を、Biとすれば、Pbを含まない半田とすることができるので、自然環境を考慮した太陽電池モジュールを提供することができる。

【0064】

なお、本発明の実施形態は上述の例にのみ限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々変更を加え得ることはもちろんである。

【0065】

例えば、上述の説明では、特に言及しなかったが、本発明においては、あらかじめ太陽電池素子Xの出力取出電極(5a、6a)の表面には半田を被覆せずにフラックスを塗布し、インナーリード7に被覆されている半田を溶融させることにより、この半田だけで、太陽電池素子Xの出力取出電極(5a、6a)とインナーリード7を接続するようにすることが望ましい。

【実施例】

【0066】

以下、本発明の実施例を説明する。

【0067】

図1(a)に示すように、外形が15cm×15cmで、抵抗1.5Ω・cmのp型の多結晶シリコンである半導体基板1表面のダメージ層をアルカリでエッチングして洗浄した。次に、この半導体基板1を拡散炉中に配置して、オキシ塩化リン(POCl₃)の中で加熱することによって、半導体基板1の表面にリン原子を 1×10^{17} atoms/cm³の濃度となるように拡散させて、n型拡散層2を形成した。その上にプラズマCVD法によって反射防止膜3となる厚み850Åの窒化シリコン膜を形成した。

【0068】

この半導体基板1の裏面側に裏面集電用電極6bを形成するために、アルミニウム粉末と有機ビヒクルとガラスフリットをアルミニウム100重量部に対してそれぞれ20重量部、3重量部を添加してペースト状にしたアルミニウムペーストをスクリーン印刷法によって塗布して乾燥させた。そして、裏面側に裏面出力取出電極6aを、表面側に表面電極5(表面出力取出電極5a、表面集電用電極5b)を形成するために、銀粉末と有機ビヒクルとガラスフリットを銀100重量部に対してそれぞれ20重量部、3重量部を添加してペースト状にした銀ペーストをスクリーン印刷法で塗布して乾燥させた。その後、750℃で15分間焼き付けて、表面出力取出電極5aおよび裏面出力取出電極6aの幅をそれぞれ2mmで、表裏面に同時に電極を形成した。

【0069】

次に、約30μmの厚みを有する半田13の層を設けた幅2mm、厚さ200μmの銅箔製のインナーリード7を、フラックスが塗布されたそれぞれの出力取出電極(5a、6a)の全長にわたってホットエアーの熱溶着により貼り付けて、上述の太陽電池素子同士

を接続配線した。

【0070】

このとき、試料No. 1～8に用いられた半田はBiを1～90重量%、Agを2重量%、残部がSnから構成されている。また、試料No. 9～12に用いられた半田はBiを50重量%、Agを0.1～9重量%、残部がSnから構成されている。

【0071】

また、各試料は、上述の手順に従って、 $\Sigma(V_i W_i) < 2.8$ (V_i ; 前記半田を構成する元素の凝固時の収縮率(%), W_i ; 前記半田を構成する元素の重量分率(半田全体を1とする))を満たすかどうかを考慮に入れつつ選択した。

【0072】

その後、上述のようにして太陽電池素子同士を接続配線したものを図1(b)に示すように、透光性パネル8と裏面保護材10との間に充填材9として、EVA(エチレンビニルアセテート共重合体)を用いて封入して太陽電池モジュールを形成した。

【0073】

太陽電池素子の表裏両面の出力取出電極(5a、6a)にインナーリード7を貼り付けた太陽電池素子について、ソーラーシミュレータを用いて25℃、Am-1.5の条件で電気特性の測定を行うとともに、太陽電池モジュール製造時の歩留まりを求めた。

【0074】

このとき、試料No. 13として銅箔をSn-5Ag-0.5Cuの半田で被覆したインナーリード、また、試料No. 14として銅箔の中央部にFe-36Niからなるインバー材を銅箔で挟み込んだものをSn-5Ag-0.5Cuの半田で被覆したインナーリード、No. 15として銅箔をSn-0.4Pbの半田で被覆したインナーリードを用いて作製した太陽電池素子、太陽電池モジュールについても同様の試験を行った。

【表2】

試料 No.	半田種(重量%)			Σ(ViWi)	Isc (A)	Voc (V)	FF	Pm (W)	歩留 (%)	
	Bi	Ag	Sn							
1	1	2	残部	2.76	7.658	0.601	0.719	3.309	90.3	
2	3			2.64	7.662	0.602	0.721	3.326	94.8	
3	29			1.04	7.686	0.603	0.725	3.360	98.3	
4	50			-0.26	7.780	0.604	0.724	3.402	99.6	
5	57			-0.69	7.680	0.603	0.726	3.362	99.4	
6	70			-1.49	7.668	0.602	0.724	3.342	98.5	
7	85			-2.41	7.664	0.602	0.724	3.340	93.1	
8	90			-2.72	7.661	0.602	0.722	3.330	90.7	
9	50	0.1		-0.27	7.647	0.601	0.712	3.272	99.7	
10		0.5		-0.27	7.654	0.601	0.717	3.298	98.6	
11		6.5		-0.21	7.664	0.602	0.723	3.336	95.1	
12		9		-0.19	7.658	0.602	0.721	3.324	90.2	
※ 13	Sn-5Ag-0.5Cu(Cu)			2.86	7.662	0.601	0.718	3.306	69.6	
※ 14	Sn-5Ag-0.5Cu(Cu-(INVAR)-Cu)			2.86	7.597	0.600	0.696	3.173	94.8	
※ 15	Sn-Pb			3.08	7.687	0.603	0.722	3.347	85.5	

※は本発明の範囲外の試料である

【0075】

表2より、試料No. 13～15は、いずれも本発明の $\Sigma(V_i W_i) < 2.8$ の条件を満たさない、本発明の範囲外の試料であり、いずれも太陽電池の特性かもしくは歩留まりが悪く、不満足な結果となった。

【0076】

それに対して、本発明の $\Sigma(V_i W_i) < 2.8$ の条件を満たす、本発明の範囲内である試料No. 1～12は、いずれも太陽電池の特性および歩留まりが良好となり、本発明の効果が確認された。

【0077】

なお、Sn-Bi-Agの半田で被覆された銅箔を用いた本発明の試料であり、太陽電池モジュールの歩留まりはいずれも90%以上であり、特にBiの含有量が3～85重量%である試料No. 2～7については、太陽電池モジュールの歩留まりは93%以上であり、電気特性も低下させることもなく、発明の効果を良好に奏することが確認された。

【0078】

また、試料No. 1または8は、Biの含有量にともない作業温度が上がったため、熱ストレスにより若干歩留まりが悪くなったものだと考えられる。

【0079】

また、試料No. 9は、Agの含有量が0.1重量%であるため、電極部との濡れ性が向上しないため、インナーリードと出力取出電極との接着が弱く、そのため若干電気特性が低下したものだと考えられる。

【0080】

さらに、試料No. 12は、Agの含有量が9重量%であるため、脆性なAg₃Snが析出したために、若干歩留まりが悪くなったものだと考えられる。

【図面の簡単な説明】

【0081】

【図1】(a)は太陽電池素子Xの断面の構造を示す図であり、(b)は、(a)の太陽電池素子Xを組み合わせて構成した太陽電池モジュールYであり、(c)は、(b)の太陽電池モジュールYの内部構造の部分拡大図である。

【図2】太陽電池素子Xの電極形状の一例を示す図であり、(a)は受光面側(表面)、(b)は非受光面側(裏面)である。

【図3】電極の断面にかかるストレスをシミュレーションした変形モード図と応力ベクトル図である。

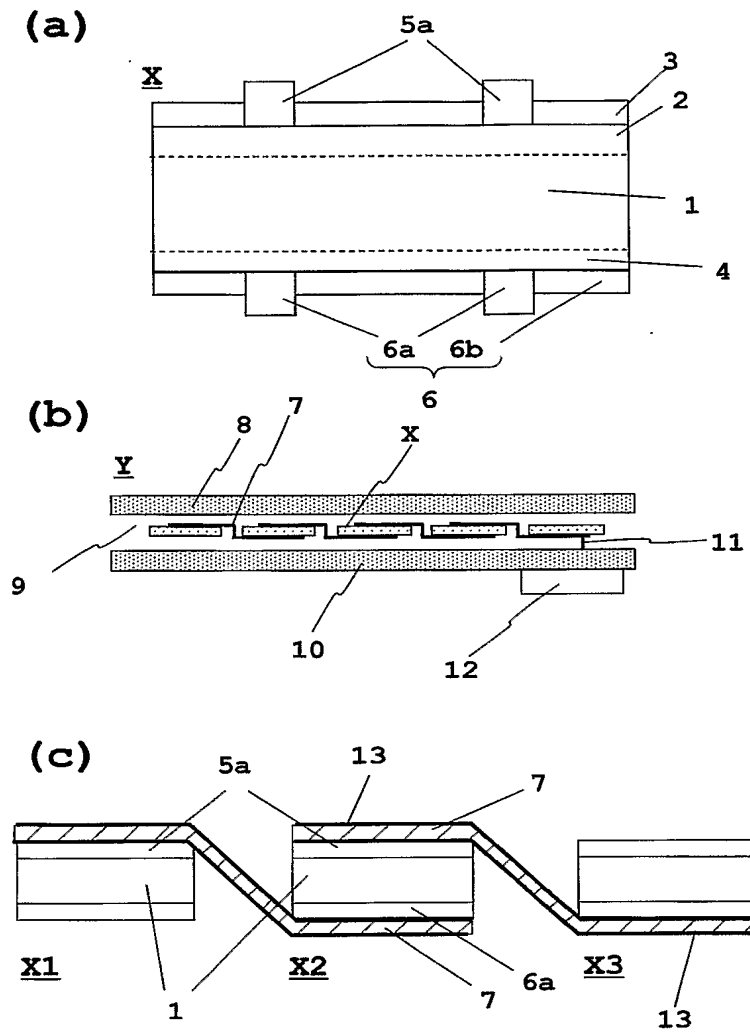
【符号の説明】

【0082】

- 1: 半導体基板
- 2: n型拡散層
- 3: 反射防止膜
- 4: 裏面電界層
- 5: 表面電極
- 5a: 表面出力取出電極
- 5b: 表面集電用電極
- 6: 裏面電極
- 6a: 裏面出力取出電極
- 6b: 裏面集電用電極
- 7: インナーリード
- 8: 透光性パネル
- 9: 充填材
- 10: 裏面保護材
- 11: 出力配線
- 12: 端子ボックス
- 13: 半田
- X、X1、X2: 太陽電池素子
- Y: 太陽電池モジュール

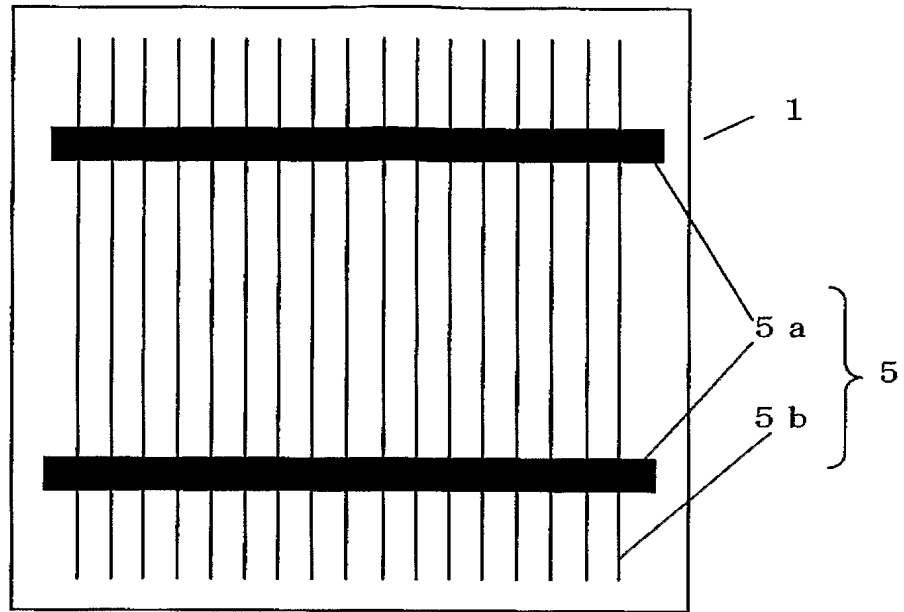
【書類名】 図面

【図 1】

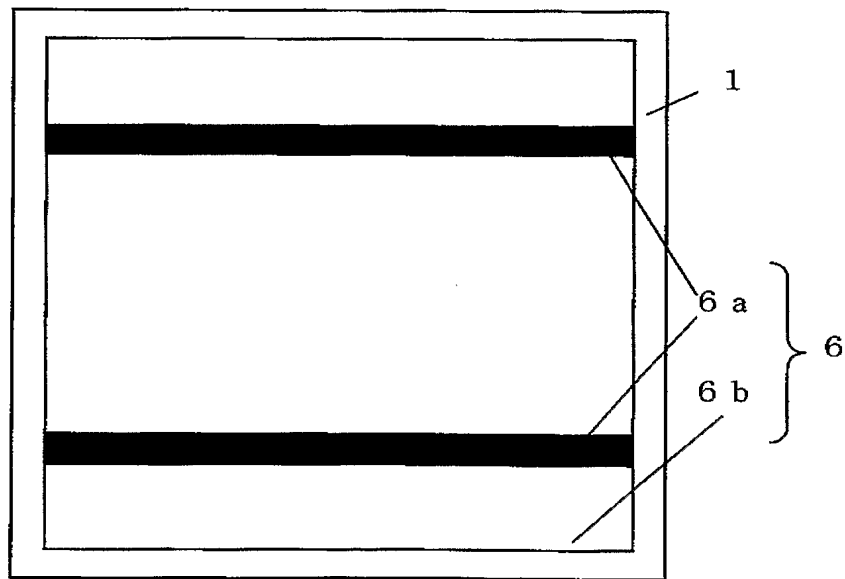


【図 2】

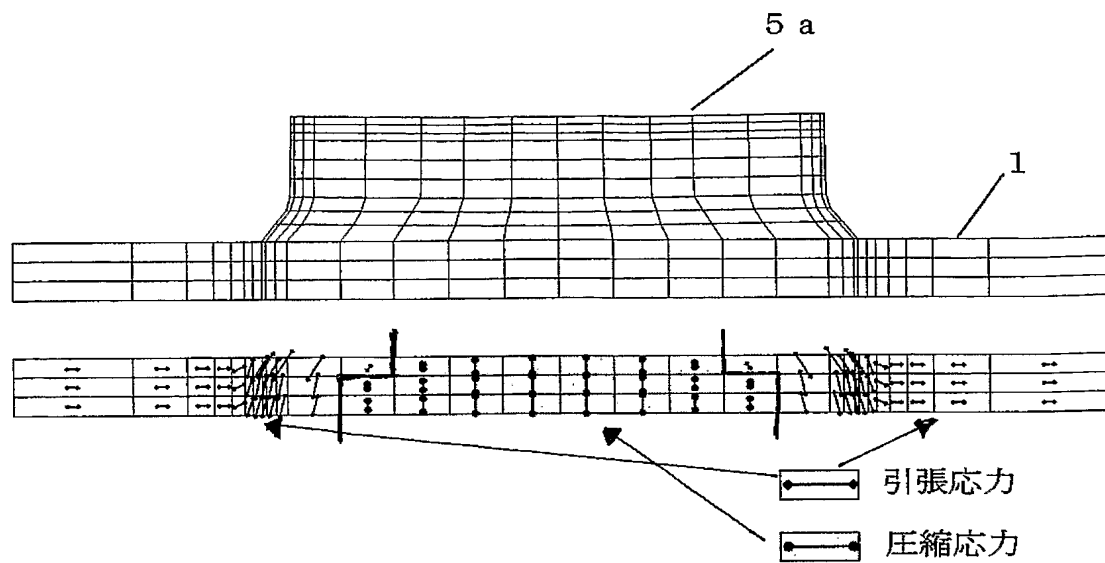
(a)



(b)



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 出力取出電極端部と半導体基板表面との境界線付近に最も大きな応力が生じ、ストレスが集中しやすい状態となっているため、マイクロクラック等の損傷や、そこを起点に大きなひびや割れに発展するという問題があった。

【解決手段】 配列された複数枚の太陽電池素子と、前記太陽電池素子の受光面側および／または非受光面側に設けられた、出力を外部へ取り出すための出力取出電極と、一の太陽電池素子の出力取出電極と隣接する他の太陽電池素子の出力取出電極とを半田によって電氣的に接続する、銅箔を基材としたインナーリードと、を備えた太陽電池モジュールであって、前記インナーリードは、Snを含有するとともに次式を満たす半田によって表面を被覆されて成る。 $\sum (V_i W_i) < 2.8$ (V_i ; 前記半田を構成する元素の凝固時の収縮率 (%)、 W_i ; 前記半田を構成する元素の重量分率 (半田全体を1とする))

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 4 3 1 6 0 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 6 3 3]

1. 変更年月日

1 9 9 8 年 8 月 2 1 日

[変更理由]

住所変更

住 所

京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町 6 番地

氏 名

京セラ株式会社